

**Use of cobalt, iron, copper or ruthenium complexes containing ammonia ligands - as bleach activators in oxidation, detergent and disinfectant solutions.**

**Patent Number : DE19620411**

*International patents classification : A61L-002/18 C11D-003/39 C11D-003/395 C11D-001/83 C11D-007/38 C11D-007/54*

**• Abstract :**

DE19620411 A Use of complexes of formula (I), (i) as activators for peroxygen compounds (especially inorganic peroxygen compounds) in oxidation, detergent and disinfectant solutions, or (ii) for bleaching of dye stains in the washing of textiles, is new. M = a transition metal selected from cobalt, iron, copper and ruthenium; L = a ligand selected from water, chlorate, perchlorate, (NO<sub>2</sub>)-, carbonate, nitrate, acetate, halide and rhodanide; x = 0-5; A = a salt forming anion; n = a number such that the complex (I) has no charge. Also claimed is a wash, cleaning or disinfection composition comprising 0.0025-0.25 (especially 0.01-0.1) wt.% (I).

USE - The complex acts as a bleach activator.

ADVANTAGE- The complexes give improve the oxidation/bleaching activity of peroxygen compounds at temperatures below 80 deg. C, even at temperatures from 15-45 deg. C. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE19620411 A1 19971002 DW1997-45 C11D-003/395 7p \* AP: 1996DE-1020411 19960401  
 WO9736988 A1 19971009 DW1997-46 C11D-003/39 Ger 27p  
 AP: 1997WO-EP01482 19970324 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE EP-891416 A1 19990120 DW1999-08 C11D-003/39 Ger FD: Based on WO9736988 AP: 1997EP-0916381 19970324; 1997WO-EP01482 19970324 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL JP20000508011 W 20000627 DW2000-36 C11D-003/395 21p FD: Based on WO9736988 AP: 1997JP-0534891 19970324; 1997WO-EP01482 19970324

**US6200946** B1 20010313 DW2001-20 C11D-003/395

FD: Based on WO9736988 AP: 1997WO-EP01482 19970324; 1998US-0155850 19981001

Priority n° : 1996DE-1020411 19960401

Covered countries : 20

Publications count : 5

Cited patents : DE2609221; EP-272030; WO9533043; WO9623859; WO9700311

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA  
Inventor(s) : BLUM H; MAYER B; PEGELOW U; RIEBE H

**• Accession codes :**

Accession N° : 1997-481969 [45]  
Sec. Acc. n° CPI : C1997-153279

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: D11-B01D E05-L02A E05-L02B E05-L03D E05-M E10-C04J2

E31-B E31-C E31-H05 E31-N05 E32-A

E35

Derwent Classes : D25 E12

Compound Numbers : 9745-A2501-U

9745-A2502-U

**• Update codes :**

Basic update code : 1997-45  
Equiv. update code : 1997-46; 1999-08; 2000-36; 2001-20

**Others :**

UE4

2001-04





(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 196 20 411 A 1**

(51) Int. Cl. 6:  
**C 11 D 3/395**  
C 11 D 1/83

**DE 196 20 411 A 1**

(21) Aktenzeichen: 196 20 411.9  
(22) Anmeldetag: 1. 4. 96  
(43) Offenlegungstag: 2. 10. 97

(71) Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:  
Blum, Helmut, 40595 Düsseldorf, DE; Mayer, Bernd,  
Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Riebe, Hans-Jürgen, Dr.,  
40724 Hilden, DE; Pegelow, Ulrich, Dr., 40597  
Düsseldorf, DE

(54) Übergangsmetallamminkomplexe als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen

(57) Komplexe der Übergangsmetalle Cobalt, Eisen, Kupfer oder Ruthenium, die mindestens eine Ammoniak-Gruppe als Liganden besitzen, werden als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen verwendet. Die Mittel enthalten vorzugsweise 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% derartiger Aktivatorkomplexe.

**DE 196 20 411 A 1**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen  
BUNDESDRUCKEREI 08.97 702 040/665

1  
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Oligoamminkomplexe von Übergangsmetallen als Aktivatoren beziehungsweise Katalysatoren für Persauerstoffverbindungen, insbesondere zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien, sowie Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die derartige Bleichaktivatoren beziehungsweise Bleichkatalysatoren enthalten.

Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit  $H_2O_2$  oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80°C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acyierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylalkylendiamin, acyierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotiazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäure-anhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxybenzolsulfonat, Natrium-isonoranoyloxybenzolsulfonat und acyierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wärmiger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60°C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95°C eintreten.

Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60°C, insbesondere unterhalb 45°C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre. Ein Ansatzpunkt dazu ergibt sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und -komplexen, wie zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 392 592, EP 443 651, EP 458 397, EP 544 490 oder EP 549 271 vorgeschlagen, als sogenannte Bleichkatalysatoren. Bei diesen besteht, vermutlich wegen der hohen Reaktivität der aus ihnen und der Persauerstoffverbindung entstehenden oxidierenden Intermediate, die Gefahr der Farbveränderung gefärbter Textilien und im Extremfall der oxidative Textilschädigung. In der europäischen Patentanmeldung EP 272 030 werden Cobalt(III)-Komplexe mit Ammoniak-Liganden, die außerdem beliebige weitere ein-, zwei-, drei- und/oder vierzählige Liganden aufweisen können, als Aktivatoren für  $H_2O_2$  beschrieben. Aus der europäischen Patentan-

meldung EP 630 964 sind bestimmte Mangankomplexe bekannt, welche keinen ausgeprägten Effekt hinsichtlich einer Bleichverstärkung von Persauerstoffverbindungen haben und gefärbte Textilfasern nicht entfärben, aber die Bleiche von in Waschlaugen befindlichem, von der Faser abgelöstem Schmutz oder Farbstoff bewirken können. Aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 sind Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe bekannt, welche Liganden aus einer Vielzahl von Stoffgruppen tragen können und als Bleich- und Oxidationskatalysatoren verwendet werden sollen.

Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80°C, insbesondere im Temperaturbereich von ca. 15°C bis 45°C, zum Ziel.

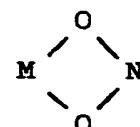
Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Übergangsmetallkomplexe, die mindestens ein Ammoniakmolekül als Liganden aufweisen, eine deutliche bleichkatalysierende Wirkung haben.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Komplex-Verbindungen der allgemeinen Formel I

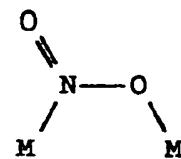


in denen M ein Übergangsmetall ist, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium, L ein Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasser, Chlorat, Perchlorat,  $(NO_2)^-$ , Carbonat, Nitrat, Acetat und Rhodanid, x eine Zahl von 0 bis 5 ist, A ein salzbildendes Anion ist und n, das auch 0 sein kann, eine Zahl der Größe ist, daß die Verbindung gemäß Formel (I) keine Ladung aufweist, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

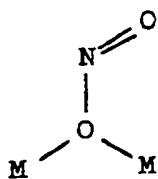
Unter einer  $(NO_2)^-$ -Gruppe soll im vorliegenden Fall ein Nitro-Ligand, der über das Stickstoffatom an das Übergangsmetall gebunden ist, oder ein Nitrito-Ligand, der über ein Sauerstoffatom an das Übergangsmetall gebunden ist, verstanden werden. Die  $(NO_2)^-$ -Gruppe kann an ein Übergangsmetall M auch chelatbildend



gebunden sein. Sie kann auch zwei Übergangsmetallatome asymmetrisch verbrücken.



oder  $\eta^1-O$ -verbrücken:



Die genannten Übergangsmetalle in den erfundungsgemäß zu verwendenden Bleichkatalysatoren liegen vorzugsweise in den Oxidationsstufen +2, +3 oder +4 vor. Bevorzugt werden Komplexe mit Übergangsmetallzentralatomen in der Oxidationsstufe +3 verwendet. Zu den bevorzugt verwendeten Komplexen gehören diejenigen mit Cobalt als Zentralatomen.

Außer den Ammoniak-Liganden können die erfundungsgemäß zu verwendenden Übergangsmetallkomplexe noch weitere, in der Regel einfach aufgebaute Liganden anorganischer Natur (L in Formel I), insbesondere ein- oder mehrwertige Anionliganden, tragen, solange im Komplex wenigstens ein Ammoniak-Molekül als Ligand enthalten ist. In Frage kommen beispielsweise Nitrat, Acetat, Rhodanid, Chlorat und Perchlorat. Die Anionliganden sollen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Liganden-System sorgen. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden, zusätzlich oder anstatt der genannten Liganden L, ist möglich. Diese Liganden können auch verbrückend wirken, so daß mehrkernige Komplexe entstehen. Diese enthalten pro Übergangsmetallatom mindestens 1 Ammoniak-Liganden und vorzugsweise mindestens 1  $(NO_2)^-$ -Gruppe. Im Falle verbrückter, zweikerniger Komplexe müssen nicht beide Metallatome im Komplex gleich sein. Der Einsatz zweikerniger Komplexe, in denen die beiden Übergangsmetallzentralatome unterschiedliche Oxidationszahlen aufweisen, ist möglich.

Falls Anionliganden fehlen oder die Anwesenheit von Anionliganden nicht zum Ladungsausgleich im Komplex führt, sind in den erfundungsgemäß zu verwendenden Verbindungen anionische Gegenionen anwesend, die den kationischen Komplex neutralisieren. Zu diesen anionischen Gegenionen gehören insbesondere Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Sulfat, Chlorat, Perchlorat, die Halogenide wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid oder die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat. Diese anionischen Gegenionen sind in einer solchen Anzahl (n in Formel I) in den Verbindungen gemäß Formel I enthalten, daß die Summe aus dem Produkt ihrer Anzahl mit ihrer Ladung und dem Produkt aus der Anzahl der Anionliganden (L in Formel I) mit deren Ladung dem Betrag nach genau so groß, aber mit negativem Vorzeichen behaftet ist wie die Ladung des Übergangsmetallzentralatoms (M in Formel I).

Zu den bevorzugten Bleichkatalysatoren gemäß der Erfindung gehören Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid und Nitritopentammin-cobalt(III)-chlorid.

Ein derartiger Übergangsmetall-Bleichkatalysator wird vorzugsweise zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wässriger, tensidhaltiger Flotte, verwendet. Die Formulierung "Bleichen von Farbanschmutzungen" ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfaßt sowohl das Bleichen von sich auf dem Textil befindendem Schmutz, das Bleichen von in der Waschflotte befindlichen, vom Textil abgelöstem Schmutz als auch das oxidative Zerstören von sich in der Waschflotte befinden-

den Textilfarben, die sich unter den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfarbige Textilien aufziehen können.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die einen obengenannten Übergangsmetall-Bleichkatalysator enthalten und ein Verfahren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen unter Einsatz eines derartigen Bleichkatalysators.

Bei dem erfundungsgemäß Verfahren und im Rahmen einer erfundungsgemäß Verwendung kann der Bleichkatalysator im Sinne eines Aktivators überall dort eingesetzt werden, wo es auf eine besondere Steigerung der Oxidationswirkung der Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen ankommt, beispielsweise bei der Bleiche von Textilien oder Haaren, bei der Oxidation organischer oder anorganischer Zwischenprodukte und bei der Desinfektion.

Die erfundungsgemäß Verwendung besteht im wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen die Persauerstoffverbindung und der Bleichkatalysator miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn beide Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinandertreffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Bleichkatalysators zu einer gegebenenfalls wasch- oder reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfundungsgemäß Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfundungsgemäß Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittels, das den Bleichkatalysator und gegebenenfalls ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension, zur Wasch- beziehungsweise Desinfektionslösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Mittel verwendet wird.

Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wässrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10% Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an bleichkatalysierender Übergangsmetallverbindung hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad werden 0,00001 Mol bis 0,025 Mol, vorzugsweise 0,0001 Mol bis 0,002 Mol Übergangsmetallverbindung pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden.

Ein erfundungsgemäßes Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel enthält vorzugsweise 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% des Übergangsmetall-Bleichkatalysators gemäß Formel I neben üblichen, mit dem Bleichkatalysator verträglichen Inhaltsstoffen. Der Bleichkatalysator kann in im Prinzip bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

Die erfundungsgemäßes Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfundungsgemäß verwendeten

Bleichkatalysator im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, organische und/oder anorganische Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Ein erfundungsgemäßes Desinfektionsmittel kann zur Verstärkung der Desinfektionswirkung gegenüber speziellen Keimen zusätzlich zu den bisher genannten Inhaltsstoffen übliche antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind in den erfundungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten.

Zusätzlich zu den Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren gemäß Formel I, die mindestens ein Ammoniak-Molekül als Liganden besitzen, können übliche als Bleichaktivatoren bekannte Übergangsmetallkomplexe und/oder, insbesondere in Kombination mit anorganischen Persauerstoffverbindungen, konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure und/oder aliphatische Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind die eingangs zitierten üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyleniamine, insbesondere Tetraacetylenthylendiamin (TAED), acylierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Die erfundungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettäureestern und Fettäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalosalze der ge-

sätierten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die

5 Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 10 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolfine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fett-

15 säuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

Derartige Tenside sind in den erfundungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während die

20 erfundungsgemäßen Desinfektionsmittel wie auch erfundungsgemäße Mittel zur Reinigung von Geschirr vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen

25 insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidoperacapronsäure, Perbenzoësäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgeben-

30 de anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Sofern feste Perverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Die

35 Persauerstoffverbindungen können als solche oder in Form diese enthaltender Mittel, die prinzipiell alle üblichen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittelbestandteile enthalten können, zu der Wasch- beziehungsweise Reinigungslauge zugegeben werden. Besonders

40 bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein erfundungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden, während in den erfundungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von

45 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, an Persauerstoffverbindungen enthalten sind.

Ein erfundungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder.

50 Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycidessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylenediamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylenediamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-

55 carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und

Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymeren der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylmethylethern, wie Vinylmethylether, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymeren eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten  $C_3-C_8$ -Carbonsäure und vorzugsweise von einer  $C_3-C_4$ -Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer  $C_4-C_8$ -Dicarbonsäure, vorzugsweise einer  $C_4-C_8$ -Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von  $C_1-C_4$ -Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem  $C_1-C_4$ -Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere

dere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 200 und 50 000 und insbesondere zwischen 3000 und 10 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymeren sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrysäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalosalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfundungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

Als wasserlösliche anorganische Buildersubstanzen kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphasphat, in Betracht. Als wasserunlösliche, wasserdispersierbare anorganische Buildersubstanzen werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30  $\mu\text{m}$  auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10  $\mu\text{m}$ . Ihr Calciumbindenvermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalialumosilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfundungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalialumosilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu  $\text{SiO}_2$  unter 0,95, insbesondere von 1:1, 1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalialumosilikate sind die Natriumalumosilikate, insbesondere die amorphen Natriumalumosilikate, mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:28. Solche mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$  eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der

genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ) bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist.  $\delta$ -Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der  $x$  eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisisilikat zu kristallinem Alkalisisilikat vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 2 : 1.

Buildersubstanzen sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten, während die erfindungsgemäßen Desinfektionsmittel vorzugsweise frei von den lediglich die Komponenten der Wasserhärte komplexierenden Buildersubstanzen sind und bevorzugt nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, an schwermetallkomplexierenden Stoffen, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Aminopolykarbonsäuren, Aminopolyporphosphorsäuren und Hydroxypolyporphosphorsäuren und deren wasserlöslichen Salzen sowie deren Gemische, enthalten.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Hemicellulase, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Al-

Kohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel System- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen festen Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichkatalysator gegebenenfalls später zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 486 592 bekanntes, einen Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt. In einer bevorzugten Ausführung von Mitteln für die insbesondere maschinelle Reinigung von Geschirr sind diese tablettenförmig und können in Anlehnung an die in den europäischen Patentschriften EP 0 579 659 und EP 0 591 282 offenbarten Verfahren hergestellt werden.

#### Beispiele

In einem Launderometer wurden unter Verwendung eines bleichaktivatorfreien Waschmittels B1, enthaltend 16 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat, ein mit Tee verunreinigtes Gewebe aus weißer Baumwolle bei 30°C 20 Minuten gewaschen. Nach Spülen und Trocknen wurde die Remission (Meßwellenlänge 460 nm) des augenscheinlich sauberen Testgewebes photometrisch bestimmt. Zusätzlich wurde in gleicher Dosierung ein Mittel B2, das 6 Gew.-% TAED und 94 Gew.-% B1 enthielt, unter den gleichen Bedingungen getestet. Den aus diesen Vergleichsversuchen erhaltenen Werten ist der unter Einsatz eines Mittels M1, das B1, 3 Gew.-% TAED und den Komplex Nitritopentammincobalt(III)chlorid in einer Konzentration von 50 ppm bezogen auf Cobalt 50 enthielt, erhaltene Wert klar überlegen (Tabelle 1).

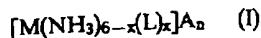
Tabelle 1: Remissionswerte [%]

Mittel	Remission
B1	58,0
B2	63,6
M1	65,1

Man erkennt, daß durch die erfundungsgemäße Verwendung (M1) eine signifikant bessere Bleichwirkung erreicht werden kann als durch den konventionellen Bleichaktivator TAED in wesentlich höherer Konzentration (B2).

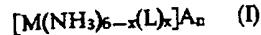
## Patentansprüche

## 1. Verwendung von Komplex-Verbindungen der allgemeinen Formel I



in denen M ein Übergangsmetall ist, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium, L ein Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasser, Chlorat, Perchlorat,  $(NO_2)^-$ , Carbonat, Nitrat, Acetat und Rhodanid, x eine Zahl von 0 bis 5 ist, A ein salzbildendes Anion ist und n eine Zahl der Größe ist, daß die Verbindung gemäß Formel (I) keine Ladung aufweist, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

## 2. Verwendung von Komplex-Verbindungen der allgemeinen Formel I



in denen M ein Übergangsmetall ist, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium, L ein Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasser, Chlorat, Perchlorat,  $(NO_2)^-$ , Carbonat, Nitrat, Acetat und Rhodanid, x eine Zahl von 0 bis 5 ist, A ein salzbildendes Anion ist und n eine Zahl der Größe ist, daß die Verbindung gemäß Formel (I) keine Ladung aufweist, zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien.

## 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetall M in der Oxidationsstufe +2, +3 oder +4 vorliegt.

## 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetall M in der Komplex-Verbindung gemäß Formel I Cobalt ist.

## 5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexverbindung Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid oder Nitritpentammin-cobalt(III)-chlorid ist.

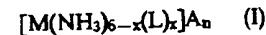
## 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplex kationisch ist und anionische Gegenionen A, insbesondere ausgewählt aus Nitrat, Hydroxid, Hexafluoro-

phosphat, Sulfat, Chlorat, Perchlorat, den Halogeniden wie Chlorid oder den Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat, anwesend sind, die den kationischen Komplex neutralisieren.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Übergangsmetallkomplex-Verbindungen gemäß Formel I zusammen mit Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure und/oder aliphatische Peroxocarbonäsuren mit 1 bis 10 C-Atomen ergeben, einsetzt.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische ausgewählt wird.

9. Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% einer Komplex-Verbindung der allgemeinen Formel I



in der M ein Übergangsmetall ist, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium, L ein Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasser, Chlorat, Perchlorat,  $(NO_2)^-$ , Carbonat, Nitrat, Acetat und Rhodanid, x eine Zahl von 0 bis 5 ist, A ein salzbildendes Anion ist und n eine Zahl der Größe ist, daß die Verbindung gemäß Formel (I) keine Ladung aufweist, neben üblichen, mit der Komplex-Verbindung verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 8 bis 30 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid, bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40 Gew.-% Buildersubstanz, bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 0,7 Gew.-%, Enzym, bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 6 bis 20 Gew.-%, organisches Lösungsmittel aus der Gruppe umfassend Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen sowie deren Gemische und die aus diesen Verbindungsklassen ableitbaren Ether und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 1,2-17 Gew.-% pH-Regulator enthält.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu den genannten Bestandteilen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Persauerstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische, enthält.

**- Leerseite -**

**Cyclic metal complexes useful as oxidn. and bleaching catalysts in detergents - are manganese, copper, cobalt or zinc complexes with organic ligand co-ordinated through oxygen and/or nitrogen**

**Patent Number : DE4416438**

*International patents classification : C07F-013/00 C07F-019/00 B01J-031/06 B01J-031/22 C07D-257/00 C07D-403/04 C07F-001/00 C07F-003/00 C07F-009/547 C07F-009/6515 C07F-009/6524 C07F-009/655 C07F-015/06 C11D-003/39 C11D-007/54 D21H-021/32*

**• Abstract :**

DE4416438 A Mono- or polycyclic metal complexes of formula (I) are new:  $(\text{LnMmXp})(\text{power (z)})\text{Y}$  (I): M = Mn in oxidn. stage II, III, IV, V and/or VI, Cu in oxidn. stage and/or II, Co in oxidn. stage II and/or III or Zn in oxidn. stage II; X = a co-ordination or bridging gp.; Y = a counter-ion in the stoichiometric amt. to equalise the charge z; z = the charge of the metal complex, which can be positive, zero or negative; n, m = 1-8; p = 0-32; L = a ligand, which is an organic mol. contg. N and/or O as co-ordination centre and is selected from e.g. (a) polyalkylene-imines of formula  $[(\text{R1})\text{N}-\text{A}-\text{N}(\text{A}-\text{NR3R4})-\text{A}-(\text{R2})\text{N}]-$  (II); (b) (II) (partly) crosslinked by polyaldehydes, epihalohydrins or bifunctional cpds. of formula  $\text{Z}-(\text{CH2})-\text{L}-\text{Z}$  (III); (c) polyvinylamines or formula  $[\text{CH2}-\text{C}(\text{NR3R4})\text{H}]-$  (IV); (d) co- and terpolymers of (IV) with (meth)acrylic acid, 1-8 C (meth)acrylic esters, (meth)acrylamide, in which the amide N may be mono- or di-substd. by 1-4 C alkyl, (meth)acrylonitrile, vinyl acetate, vinyl propionate, N-vinylformamide, N-vinylpyrrolidone, N-vinylcaprolactam, N-vinylimidazole or styrene; and (e) polyvinylimidazoles of formula (V); A = 2-4 C alkylene; R1-4 = H; 1-60 C alkyl, opt. with up to 19 non-adjacent O atoms in the chain and up to 5 OH substs.; 1-30 C acyl; phenyl or benzyl, in which the aromatic rings may be up to tri-substd. by 1-30 C alkyl, 1-30 C alkoxy, halogen, OH, SO3H or COOH; -(CH2)-COOH; -(CH2)-SO3H; -(CH2)-PO3H2; or -(CH2)-OH (l = 1-4; the acid gps. may be in salt form); Z = halogen, tosylate, COOH, 1-4C alkoxy carbonyl or halocarbonyl; R5 = 1-60 C alkyl, opt. with up to 19 non-adjacent O atoms in the chain and up to 5 OH substs.; 1-30 C acyl; phenyl or benzyl, in which the aromatic may be up to tri-substd. by 1-4 C alkyl, 1-4 C alkoxy, halogen, OH, SO3H or COOH; -(CH2)-COOH; -(CH2)-SO3H; -(CH2)-PO3H2; or -(CH2)-OH (r = 0-4; l = 1-4; the acid gps. may be in salt form); q = 0-3; and k = 2-1000000.

USE - (I) are used as bleaching and oxidn. catalysts, esp. in washing agents and detergents and textile and paper bleaches (all claimed).

ADVANTAGE - (I) are more effective catalysts than usual and are free from the drawbacks of known systems, e.g. lack of stability and compatibility and cost of mfr. They are universally effective in the removal of both hydrophilic and hydrophobic soil and compatible with the usual enzymes, e.g. proteases, cellulases, lipases, amylases or oxidases. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE4416438 A1 19951116 DW1996-02 C07F-019/00 32p \* AP: 1994DE-4416438 19940510  
WO9530681 A1 19951116 DW1996-02 C07F-013/00 AP: 1995WO-EP01648 19950502 DSNW: CA JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

Priority n° : 1994DE-4416438 19940510

Covered countries : 19

Publications count : 2

Cited patents : EP-458398; EP-544440; EP-549271; US5256779

**• Accession codes :**

Accession N° : 1996-011551 [02]  
Sec. Acc. n° CPI : C1996-003721

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (BADI ) BASF AG  
Inventor(s) : GESSNER T; GREINDL T; MUELLER R; OFTRING A; POTTHOFF-KARL B; SCHERR G; TRIESELT W; WEHLAGE T

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A12-W12A D11-A D11-B01 D11-B01A D11-B02 D11-D01 E05-L02B E05-L03A E05-L03B E05-L03D F03-B01 F05-A02B  
Derwent Classes : A25 D25 E19 F06 F09  
Compound Numbers : 9602-A0501-N 9602-A0502-N 9602-A0503-N 9602-A0504-N 9602-A0505-N 9602-A0506-N 9602-A0507-N 9602-A0508-N 9602-A0509-N 9602-A0510-N 9602-A0511-N 9602-A0512-N 9602-A0513-N 9602-A0514-N 9602-A0515-N 9602-A0516-N

**• Update codes :**

Basic update code : 1996-02  
Equiv. update code : 1996-02

**Others :**

Image Copyright

Derwent 2002

